©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Notiz über Isodulcit.

Von Dr. **J. Herzig.**

(Aus dem chem. Univ.-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

Seit einiger Zeit mit der Untersuchung der Farbstoffe des Quercitrons und der Rhamnusarten beschäftigt, habe ich auch auf den Isodulcit meine Aufmerksamkeit gerichtet. Auf das Studium desselben konnte ich aber nur sehr wenig Zeit verwenden und so kommt es, dass meine Versuche in dieser Richtung nicht sehr weit vorgeschritten sind. Immerhin halte ich aber die geringen positiven Resultate für wichtig genug, um sie hier mit Rücksicht auf die Arbeiten von Fischer[1] und Will[2] in Kürze mitzutheilen.

Phenylhydrazinverbindung.

Fischer[1] und Will[2] beschreiben beide die Phenylhydrazinverbindung ziemlich übereinstimmend und geben den Schmelzpunkt bei 180° an. Ich hatte diese Verbindung auch dargestellt, konnte aber keinen absolut constanten Schmelzpunkt erhalten. Derselbe schwankte zwischen 173 und 179 und scheint ausserdem von der Art des Erhitzens abzuhängen.

Oxydation mittelst Silberoxyd.

Ein positives und, wie mir scheint, nicht unwichtiges Resultat lieferte die Oxydation mit Silberoxyd. Behandelt man eine wässerige Lösung von Isodulcit mit Silberoxyd im Überschuss, so erhält man Essigsäure, und zwar in ganz guter Ausbeute.

Bei einem Versuch im Kleinen erhielt ich zwei Fractionen eines Silbersalzes, welche beide das charakteristische Aussehen

---

[1] Berl. Ber. XX. 1088.

[2] Berl. Ber. XX. 1186.

 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

des Silberacetats zeigten. Dabei lieferte aber die zweite Fraction (nur 0·1 Grm.) einen niedrigeren Gehalt an Silber, als es dem Acetat entspricht. (Fraction I gab 64·65% Ag, Fraction II 62·17% Ag, während Silberacetat 64·67% Ag verlangt.) Auf Grund dieses Versuches konnte man noch andere Säuren im Reactionsproduct vermuthen.

Um in dieser Beziehung ganz sicher zu gehen, habe ich die Oxydation mit 10 Grm. vorgenommen und habe vier verschiedene Fractionen eines Silbersalzes dargestellt und untersucht. Das Ergebniss war die Thatsache, dass, wenn überhaupt, so doch nur geringe Mengen einer anderen Säure im löslichen Theil vorhanden sein könnten.

Fraction I 0·4957 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·3200 Grm. Silber.

Fraction II 0·4237 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·2734 Grm. Silber.

Fraction III 0·6042 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·3882 Grm. Silber.

Fraction IV 0·1540 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·0986 Grm. Silber.

In 100 Theilen

	Gefunden				Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$.
	I	II	III	IV	
Ag....	64·55	64·52	64·25	64·03	64·67

Quantitativ habe ich die Reaction bisher nicht verfolgt, doch glaube ich aus der Menge der Silbersalze schliessen zu können, dass sich aus einem Molekul Isodulcit nur ein Molekul Essigsäure bildet.

Behandelt man eine Lösung von Isodulcit mit einer ungenügenden Menge von Silberoxyd, so kann man ganz deutlich den Geruch nach Acetaldehyd wahrnehmen. Bei dem charakteristischen Geruch und mit Rücksicht darauf, dass ich die Essigsäure ganz exact nachgewiesen habe, glaubte ich auf den genauen Nachweis des Aldehyds verzichten zu können.

Das Resultat der Oxydation ist deshalb von Wichtigkeit, weil dadurch die Anwesenheit einer CH_3-Gruppe im Isodulcit

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

nachgewiesen ist. In ihrer weiteren Consequenz bildet diese Annahme einen Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Formel des Isodulcits, welche Fischer mit Rücksicht auf die Zusammensetzung der Phenylhydrazinverbindung aufgestellt hat. Diese beiden Thatsachen ergänzen sich so gut, dass man versucht ist, mit dem nöthigen Vorbehalte eine vorläufige Constitutionsformel des Isodulcits aufzustellen.

$CH_3.CO.CH\,OH.CH\,OH.CH\,OH.CH_2\,OH = C_6H_{12}O_5$ Isodulcit

$CH_3.CO.CH\,OH.CH\,OH.CH\,OH.CH_2\,OH + H_2O = C_6H_{14}O_6$

Hydrat des Isodulcit.

Ich bemerke übrigens, dass die Oxydation in demselben Sinne auch mit Chromsäure zu verlaufen scheint. Jedenfalls kann man bei ungenügendem Zusatz den charakteristischen Aldehydgeruch wahrnehmen.

Von anderen Verbindungen habe ich das Acetylderivat dargestellt, welches in Äther löslich ist. Ich erhielt es amorph ohne jede Spur von Krystallisation und von schwach bräunlicher Farbe. Ohne jede weitere Reinigung wollte ich es nicht analysiren und eine gute rationelle Reinigungsmethode konnte ich bisher nicht finden.

Ich will mich weiter auf eine Aufzählung aller theils negativer, theils unvollständiger Versuche nicht einlassen und bemerke nur zum Schluss, dass ich mit Rücksicht auf die Arbeiten der bereits oben genannten Forscher das Studium des Isodulcits bis auf die Ausarbeitung der Oxydation mit Silberoxyd vorläufig nicht weiter fortsetzen werde.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, dass ich meine Arbeiten über Quercetin und Rhamnetin weiter gefördert habe. Für die Molekulargrösse und Formel des Quercetins sind sichere Anhaltspunkte gewonnen und das Verhältniss des Rhamnetins zum Quercetin ist aufgeklärt worden. Über diese Verbindungen hoffe ich in nicht ferner Zeit ausführlich berichten zu können und möchte ich hiemit den Wunsch aussprechen, mir dieses Arbeitsgebiet noch einige Zeit zu überlassen.